

废钴钼低变催化剂中回收钴的一种新工艺

李建军, 李小云, 刘润静, 康文通

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:本文介绍了用碱溶法回收废钴钼低变催化剂中钴的新工艺。在适当的工艺条件下, 钴的回收率为 93%, 是一种较好的回收钴的方法。

关键词:碱溶法; 钴; 催化剂

中图分类号: TQ450.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2001)01-0041-03

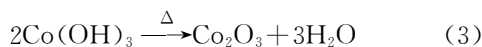
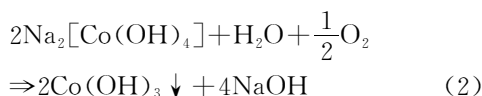
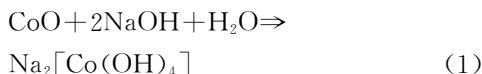
1 前 言

随着合成氨工业的发展, 钴钼系列催化剂以其优良的耐硫性能以及低温活性受到广泛的青睐, 且用量越来越大, 全国氮肥行业每年使用的一氧化碳变换催化剂有相当一部分是钴钼系列催化剂。钴钼催化剂的使用寿命大体上为 3~5 年, 此催化剂基本组成是 1.2%~4% 氧化钴, 8%~12% 氧化钼, 其余为载体氧化铝等。如果将更换下来的钴钼废催化剂扔掉不仅会造成经济损失而且污染环境。近年来我们对钴钼废催化剂回收进行了深入的研究, 钼的回收已于 1996 年完成了工业化生产, 钴的回收于 1997 年进行了工业试验获得了较好的指标。钴是重要的稀有金属, 价格昂贵并且资源比较匮乏, 相对钼来讲钴在废低变催化剂中含量低回收难度大。针对这种情况我们选用了碱溶法从废钴钼低变催化剂中回收钴的新工艺。

2 回收原理

废钴钼低变催化剂中, 钴钼都是以硫化物形式存在的, 本工艺先将催化剂用碳酸钠溶液浸渍, 然后在 600℃ 左右的条件下焙烧, 使硫化钼转化为水溶性的 Na_2MoO_4 , 硫化钴

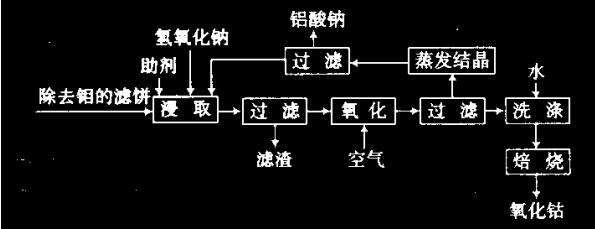
转化为氧化钴, 用水浸取过滤得钼酸钠溶液, 最后精制处理得钼酸产品。滤饼中含有氧化钴和氧化铝等物质, 把滤饼用氢氧化钠溶液浸取后得氢氧化钴, 经洗涤、焙烧后可得氧化钴产品。其中回收钴的主要化学反应式为:



除去钼的滤饼放入浸取槽中, 与浓氢氧化钠溶液在助剂作用下进行浸取反应, 经过滤后浸取液中含有 NaOH 、 NaAlO_2 、 $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ 。向浸取液中鼓入空气进行氧化, 使 $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ 转化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀, 过滤得到 $\text{Co}(\text{OH})_3$, 由于其吸水很强, 不易保存, 在 265~800℃ 的温度下干燥、焙烧得 Co_2O_3 产品。滤液经蒸发、结晶、过滤得 NaAlO_2 产品, 然后补加一定量的 H_2O 和 NaOH 后返回到浸取槽中, 从而构成一个工艺循环。工艺流程见附图。

收稿日期: 2000-03-09

作者简介: 李建军 (1963—), 男, 化学工程专业硕士研究生毕业, 副教授, 河北科技大学制药工程系主任, 从事化工、制药及催化剂等的研究工作



附图 钴回收工艺流程

表 2 氢氧化钠浓度对浸取率的影响

氢氧化钠浓度/wt%	15	20	30	40
浸取率/%	41.5	70.5	91.2	84.6

试验条件: 煅烧温度 650℃, 煅烧时间 4h, 液固比 20 : 1, 浸取时间 2h

氧化钠浓度为 30%、浸取率 91.2%。因此, 氢氧化钠浓度应选在 20%~35% 之间较为合适。

3 实验结果及讨论

3.1 煅烧温度影响

催化剂中的 CoS 只有经过煅烧转化为 CoO 以后才能和 NaOH 发生反应, 因此煅烧温度是很重要的因素。煅烧温度低, CoS 不能全部转化为 CoO, 从而影响浸取率; 煅烧温度过高, 钴和载体氧化铝形成尖晶石结构的铝酸钴, 也影响浸取率。在相同的浸取条件下, 煅烧温度对浸取率的影响试验结果见表 1。

表 1 煅烧温度对浸取率的影响试验结果

温度/℃	500	550	600	650	700	800	900
浸取率/%	51.2	63.3	73.0	82.8	86.5	85.1	84.7

试验条件: 煅烧时间 4h, 浸取时间 2h, 液固比 20 : 1, NaOH 浓度 30%(wt)

由表 1 可见, 随着煅烧温度升高, 钴浸取率逐渐增大, 但超过 700℃ 增加趋势减缓, 达到 900℃ 时, 浸取率反而下降, 这可能是氧化钴与载体氧化铝反应生成具有尖晶石结构的铝酸钴, 从而影响浸取率的缘故, 因此煅烧温度不要太高, 一般控制在 650~700℃ 为宜。

3.2 浸取剂浓度的影响

浸取剂采用氢氧化钠溶液, 其浓度越大, 浸取反应速率越快, 在其他相同条件下, 浸取率也越高; 但氢氧化钠浓度过大, 物料粘度增大, 不利于氢氧化钠向废催化剂孔内扩散, 从而使浸取反应速率减慢, 过滤的难度增加。在其他条件不变的情况下, 氢氧化钠浓度对浸取率的影响见表 2。

可以看出, 氢氧化钠浓度对浸取率的影响曲线呈抛物线形状变化, 抛物线的顶点在氢

3.3 液固比影响

对于固液相反应, 在其他条件一定的情况下, 液固比增大有利于液固相浸取反应, 从而使浸取率增大。但液固比过大, 单位体积设备生产能力下降, 单位产品的搅拌功耗增加。在其他条件未变的情况下, 液固比对钴浸取率的影响见表 3。

表 3 液固比对浸取率的影响

液固比/wt	10 : 1	15 : 1	20 : 1	25 : 1
浸取率/%	42.0	60.6	84.2	90.0

试验条件: 煅烧温度 650℃, 煅烧时间 4h, 浸取时间 2h, NaOH 浓度 30%(wt)

可见随着液固比增大浸取率随之增大, 综合比较液固比选在 20~25 之间较为合适。

3.4 浸取时间影响

对于液固相反应浸取时间对浸取率是有影响的, 在其他条件一定的情况下, 随着浸取时间的延长, 浸取率随之增大, 但浸取时间超过 3h 以后(如表 4), 浸取率随着浸取时间的延长变化比较缓慢。因此说明氢氧化钠浸取钴的反应不是慢反应, 浸取时间选在曲线的拐点 2~4h 较为合适。

表 4 浸取时间对浸取率的影响

时间/h	1	2	3	4	5
浸取率/%	70.7	83.2	90.4	91.6	92.8

试验条件: 煅烧温度 650℃, 煅烧时间 4h, NaOH 浓度 30%(wt)

3.5 助剂影响

助剂选择的好坏是影响浸取率的关键, 选择助剂的原则是在浸取过程中保证钴留在

溶液中而不被沉淀。表 5 为加与不加助剂时浸取率的对比,可以看出助剂对浸取率的影响很大。

表 5 助剂对浸取率的影响

试验号	不加助剂 浸取率 /%	加助剂 浸取率 /%	煅 烧 温 度 /℃	NaOH 浓度 /%	液固比	时间 /h
1	30.1	51.2	500	40	15∶1	5
2	41.0	72.8	550	30	25∶1	5
3	50.6	86.0	600	40	25∶1	2

4 结 论

1. 用氢氧化钠水溶液浸取废钴钼低变催化剂回收钴方法可行。
2. 用氢氧化钠为浸取剂,在煅烧温度 650℃、煅烧时间 4h、液固比 25、浸取时间

3h、浸取温度 70℃、氢氧化钠浓度 30%的条件下,钴的浸出率可达 93%。

3. 此浸取工艺大约有 40%的载体氧化铝与氢氧化钠反应,鼓入空气氧化过滤后的滤液经蒸发、结晶可副产铝酸钠产品。

4. 影响浸取率的关键是助剂,若无助剂会在浸取槽中形成氢氧化高钴沉淀,混入滤渣中而降低浸取率。

〔参 考 文 献〕

1 乐颂光,等编. 钴冶金[M]. 冶金工业出版社, 1987. 3

2 冶金工业部北京矿冶研究院编. 矿石及有色金属分析法[M]. 北京:科学出版社,1973

3 天津化工研究院编. 无机盐工业手册[M]. 化学工业出版社,1981

A New Technology for Recovery of Cobalt from Waste Co—Mo Catalyst

LI Jian-jun, LI Xiao-yun, LIU Run-jing, KANG Wen-tong

(Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei, China)

Abstract: A new technology for recovery of cobalt using alkali dissolving method from waste Co—Mo catalyst was described in this paper. The recovery of cobalt can be reached up to 93% under optimal process conditions.

Key words: Alkaline dissolving; Cobalt; Catalyst